

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

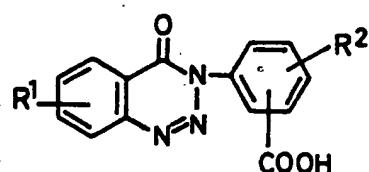
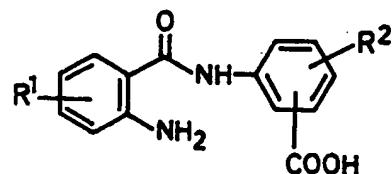
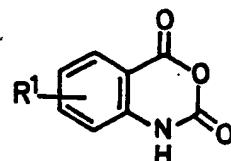
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 280 713 4 (22) 18.09.85 (44) 26.11.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
 (72) Süße, Manfred, Dr. Dipl.-Päd.; Schaks, Angela; Johne, Siegfried, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoësäuren

(57) Ziel der Erfindung ist es, biologisch aktive 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoësäuren der allgemeinen Formel III der Praxis als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen. Erfindungsgemäß wird eine (2-Amino-benzoylamino)-benzoësäure der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension mit salpetriger Säure zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel III umgesetzt. Unter den neuen Verbindungen der allgemeinen Formel III befinden sich fungizid wirksame Substanzen. Formeln I, II, III



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoësäuren der allgemeinen Formel III, dadurch gekennzeichnet, daß man eine (2-Amino-benzoylamino)-benzoësäure der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension mit salpetriger Säure zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel III umsetzt, wobei in den Formeln I, II und III R¹ und R² (gleich oder verschieden) für H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, NO₂, CN, COAlkyl, COOAlkyl stehen.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch aus diesen Lösungsmitteln verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen -10 und +15°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die salpetrige Säure erst im Reaktionsgemisch erzeugt wird, indem man Salze der salpetrigen Säure in Gegenwart mindestens äquivalenter Mengen Mineralsäure einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel II aus den Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt werden und gegebenenfalls gleich in ihrer Reaktionslösung oder als Rohprodukt zur Umsetzung mit salpetriger Säure eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist für die Land-, Garten- und Forstwirtschaft von Interesse, wo erfundungsgemäß hergestellte Verbindungen z. B. Fungizide einsetzbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Durch Hydroxy- und Aminomethylierung wurden 1,2,3-Benzotriazin-4-one synthetisiert, die in 3-Stellung durch die Gruppen -CH₂NR¹R², -CH₂OCOR³, -CH₂OR⁴ oder -COOR⁵ substituiert sind (Neth. Appl. 6702189). Die Verbindung der allgemeinen Formel II mit R¹ = H, R² = H und COOH in 2-Position wurde von R. P. STAIGER und E. B. MILLER (J. org. Chem. 24, 1214 [1959]) durch Reaktion von Anthranilsäure und Isatosäureanhydrid in Natronlauge bei 55°C synthetisiert.

Isatosäureanhydride der allgemeinen Formel I wurden mit Aminobenzoësäuren zu Verbindungen der allgemeinen Formel II umgesetzt und diese durch Orthoameisensäureester zu Chinazolin-4-on-3-yl-benzoësäuren und/oder deren Estern cyclisiert (M. SUESSE, A. SCHAKS, S. JOHNE, DD-Patent 206778). Die Verbindungen der allgemeinen Formel II sind bisher nicht bekannt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue, biologisch aktive 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoësäuren der Praxis als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoësäuren der allgemeinen Formel III zu entwickeln. Erfundungsgemäß wird eine (2-Amino-benzoylamino)-benzoësäure der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension mit salpetriger Säure zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel III umgesetzt. In den Formeln I, II und III stehen R¹ und R² (gleich oder verschieden) für H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, NO₂, CN, COAlkyl, COOAlkyl. Für die Reaktion mit salpetriger Säure können die nach M. SUESSE et al. synthetisierten Verbindungen der allgemeinen Formel II gleich in ihrer Reaktionslösung oder auch als Rohprodukte eingesetzt werden. Als Lösungsmittel wird Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch aus diesen Lösungsmitteln verwendet. Vorteilhaft ist es, die salpetrige Säure erst im Reaktionsgemisch zu erzeugen, indem man die salpetrige Säure in Form ihrer Salze einsetzt und mindestens äquivalente Mengen Mineralsäure zugibt. Als günstig haben sich für diese Umsetzung Reaktionstemperaturen zwischen -10 und +15°C erwiesen. Es kann jedoch auch bei Raumtemperatur oder unter Erwärmung (bis 50°C) gearbeitet werden. Das erfundungsgemäße Verfahren kann als Eintopfverfahren ausgestaltet werden, indem man alle Reaktionskomponenten nacheinander zusetzt und weder ein Zwischenprodukt isoliert noch vor Abschluß der Umsetzung zur Verbindung der allgemeinen Formel III Reinigungsoperationen durchführt oder Komponenten aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das erfundungsgemäße Verfahren ermöglicht erstmals die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel III. Die Verbindungen der allgemeinen Formel III sind biologisch aktiv. Unter ihnen befinden sich solche, die eine fungizide Wirkung zeigen. Die Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

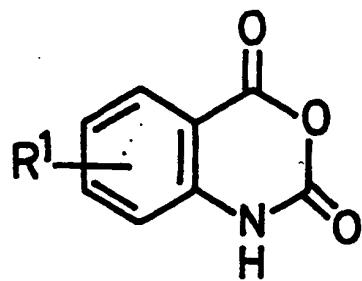
1g 2-(2-Amino-benzoylamino)-benzoësäure (II: $R^1 = R^2 = H$) und 2,4ml konz. Salzsäure werden in 100ml Ethanol/Wasser gelöst. Bei 5°C werden unter Rühren 0,5g Natriumnitrit in 5ml Wasser langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und weitere 4 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Schmp.: 196–199°C (Zers.). Ausbeute: 0,6g (58% d. Th.) an 2-(4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-benzoësäure (III: $R^1 = R^2 = H$).

Beispiel 2

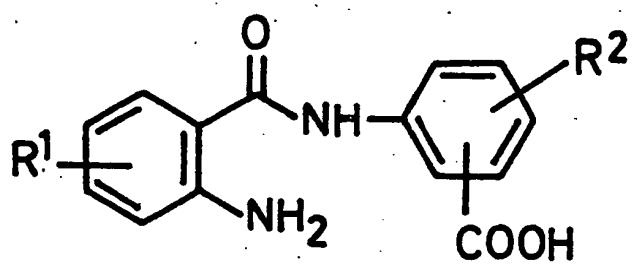
Zu einer Lösung von 2,74g p-Aminobenzoësäure und 1,68g KOH in 40ml Wasser werden bei 50–60°C unter Rühren 3,26g Isatosäureanhydrid (I: $R^1 = H$) portionsweise zugegeben. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung (ca. 5 Stunden) wird das Wasser im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 50ml Ethanol und 10ml Wasser gelöst und unter Kühlung mit 17ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Rühren werden bei 5°C 5,8g Natriumnitrit, gelöst in 10ml Wasser, langsam zugetropft. Nach einer Stunde lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt weitere 4 Stunden. Es wird abgesaugt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 264–266°C, Ausbeute: 1,8g (34% d. Th., bezogen auf I) an 4-(4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-benzoësäure (III: $R^1 = R^2 = H$).

Beispiel 3

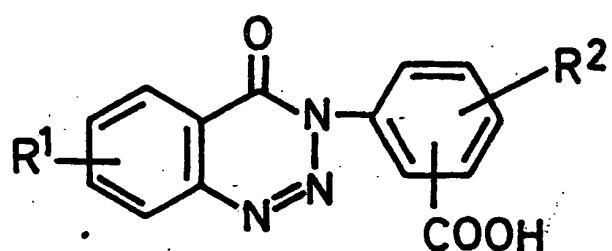
1,1g 2-(2-Amino-5-chlor-benzoylamino)-5-chlor-benzoësäure (II: $R^1 = R^2 = 5\text{-Cl}$) werden in 150ml Ethanol und 50ml Wasser gelöst. Es wird auf 0°C abgekühlt und unter starkem röhren 7,5ml konz. Salzsäure und anschließend bei 5°C langsam 1,4g Natriumnitrit, gelöst in 5ml Wasser, zugetropft. Nach Entfernen des Kühlbades wird 5 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 30–35°C gerührt, zur Trockne im Vakuum eingedampft und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Schmp.: 110–112°C, Ausbeute: 0,8g (70% d. Th.) an 5-Chlor-2-(8-chlor-3,4-dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-benzoësäure (III: $R^1 = R^2 = 5\text{-Cl}$).



I



II



III